

## PRODUCTION OF FLUORINE RUBBER-VULCANIZING COMPOSITION

Patent Number: JP56147840

Publication date: 1981-11-17

Inventor(s): FURUKAWA YASUYOSHI; others: 02

Applicant(s):: DAIKIN IND LTD

Requested Patent: ■ JP56147840

Application Number: JP19800050890 19800416

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L27/12

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

PURPOSE: An aqueous dispersion of fluorine rubber is combined with a salt of polyhydroxy compound as a vulcanizer and they are incorporated with an acid to cause coagulation and separation, thus producing a composition containing uniformly dispersed vulcanizer and showing remarkably improved kneading operability.

CONSTITUTION: As a vulcanizing agent, a salt of polyhydroxy compound, preferably an alkali metal salt, is added to an aqueous dispersion of fluorine rubber, preferably of about 5-50wt% concentration, and further a quaternary compound of nitrogen or phosphorus is added as a crosslinking accelerator. Then, an acid is added to convert the salt of polyhydroxy compound into the free form and coagulate and separate the composition composed of fluorine rubber and vulcanizer. When needed, a coagulant is added.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑩ 公開特許公報 (A) 昭56-147840

⑥Int. Cl.:  
 C 08 L 27/12

識別記号 庁内整理番号  
 7102-4J

⑪公開 昭和56年(1981)11月17日

発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑫フッ素ゴム加硫用組成物の製法

⑬特 願 昭55-50890  
 ⑭出 願 昭55(1980)4月16日  
 ⑮發明者 古川泰義  
 寝屋川市池田南町9の19  
 ⑯發明者 植田豊

豊中市上野西3丁目20-25

⑰發明者 浜名好信  
 八幡市川口西局15-7  
 ⑱出願人 ダイキン工業株式会社  
 大阪市北区梅田1丁目12番39号  
 新阪急ビル  
 ⑲代理人 弁理士 青山葆 外2名

明細書

1.発明の名称

フッ素ゴム加硫用組成物の製法

2.特許請求の範囲

1.フッ素ゴムをその水性分散液から綾析し、単離するに際し、まず綾析に当り、フッ素ゴムの水性分散液中に加硫成分であるポリヒドロキシ化合物の塩、またはポリヒドロキシ化合物の塩／東素もしくは塩を含む第四級化合物混合物を添加し、次いで臓を加えてフッ素ゴムおよび前記加硫成分から成る組成物を綾析、単離することを特徴とするフッ素ゴム加硫用組成物の製法。

2.加硫成分の添加量が、フッ素ゴム100重量部に対して200重量部またはそれ以下、好ましくは100重量部またはそれ以下の特許請求の範囲第1項記載の製法。

3.発明の詳細な説明

本発明は、フッ素ゴム加硫用組成物の製法に関し、更に詳しくはフッ素ゴム中に加硫成分が均一に分散され、混練り時の作業性が顕著に改善され

るフッ素ゴム加硫用組成物の製法に関する。

フッ素ゴム、たとえばビニルブロモエチル等と少なくとも1種の他のフルオロオレフィンとの弾性状共重合体は、耐熱性、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性などに卓越した性質を示すことから、各種の産業分野において工業材料として広く利用されている。

従来、このフッ素ゴムは、一般に乳化重合により得られたフッ素ゴム直合体の水性分散液から直合体粒子を綾析、単離することにより取得されている。

本発明者は、フッ素ゴムの綾析について検討するうち、綾析剤を用いて通常の綾析を行っており、加硫成分としてのポリヒドロキシ化合物の塩やポリヒドロキシ化合物の塩／東素もしくは塩を含む第四級化合物混合物をフッ素ゴム水性分散液に添加し、次いで臓を加えてポリヒドロキシ化合物の塩を逆離型に変換してフッ素ゴムおよび前記加硫成分から成る組成物を綾析、単離すると、前記加硫成分がほとんど完全に水中に損失されることを

く)しかも均一にフッ素ゴム重合体に混合された加硫用組成物が得られる事実を見い出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、フッ素ゴムをその水性分散液から析し、単離するに限らず、まず解析に当り、フッ素ゴムの水性分散液中に加硫成分であるポリヒドロキシ化合物の塩、またはポリヒドロキシ化合物の塩/堿基もしくは堿を含む第四級化合物混合物を抽出し、次いで酸を加えてフッ素ゴムおよび前記加硫成分からなる組成物を析出、単離することを特徴とするフッ素ゴム加硫用組成物の製法に存する。

しかし、本発明の製法で得られる組成物は、前述の様に加硫成分が均一にフッ素ゴム重合体中に分散されており、またフッ素ゴム重合体の粒子径も小さく、従つて本発明の製法で得られる組成物によれば、加工時にかかる作業性、特にロール混練時のロール分散性が良好で、生産性が向上するものである。もちろん、本発明の組成物を用いて加硫して得られた加硫ゴムは、物性上において

一次粒子として分散されている。

フッ素ゴムの水性分散液に添加される前記加硫成分の添加量は、通常フッ素ゴム100部(以下重量部を表す)に対して200部またはそれ以下、特に100部またはそれ以下が好ましい結果を与える。

加硫成分としてのポリヒドロキシ化合物は、加硫の際の架橋剤として使用するもので、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-A)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)バーフルオロプロパン(ビスフェノール-AF)、レゾルシン、1,8,5-トリヒドロキシベンゼン、1,7-ダヒドロキシナフタレン、2,7-ダヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン、4,4-ジヒドロキシジフェニル、4,4-ジヒドロキシスチルベン、2,6-ジヒドロキシアンスラセン、ハイドロキノン、カテコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノール-B)、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)青草酸、2,2-ビス(4-ヒドロキ

特開昭56-147840(2)  
せんら構わるものではない。

本発明におけるフッ素ゴムは、ビニリデンフルオライドと少くとも1種の他の含フッ素单量体との弹性状共重合体である。好適な含フッ素单量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ベンタフルオロプロピレン、バーフルオロ(メチルビニルエーテル)、バーフルオロ(エチルビニルエーテル)、バーフルオロ(プロピルビニルエーテル)などが挙げられる。

また、これら共重合体の各成分に加えて、さらにエチレン性不饱和单量体(たとえばエチレン、プロピレン)などを共重合させたものも用いられる。

原料として用いる前記フッ素ゴムの水性分散液は、通常前述の单量体を水性媒体中で重合開始剤の存在下に乳化重合を行うことにより得られ、一般に約5~50重量%の濃度のものが好ましい。フッ素ゴムは、主として粒子径0.01~0.5μの

シフェニル)テトラフルオロジタロロプロパン、4,4-ジヒドロキシジフェニルハルジ、4,4-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、8,8',6,6'-テトラクロロビスフェノール-A、8,8',6,6'-テトラプロモビスフェノール-A、 $CF_2(CF_3CH_2OH)_2$ 、 $CF_2(CPFHCF_2CH_2OH)_2$ 、 $(CF_3)_2(CF_2CH_2OH)_2$ 、 $(CF_3)_3(CFHCF_2CH_2OH)_2$ 、 $(CF_3)_5(CF_2CH_2OH)_2$ 、 $(CF_3)_5(CFHCFC_2CH_2OH)_2$ などが例示される。

これらのポリヒドロキシ化合物は、塩型、たとえばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、好ましくはアルカリ金属塩として用いられ、後に加えられる酸により遊離型に変換される。

また、堿素または堿を含む第四級化合物は、加硫の際の架橋促進剤として使用するもので、以下に示す化合物が例示される。

(a)式:  $R_3^1Y^+R_3^2 \cdot X^-$  または  $R_3^1NR_3^2R_3^1 \cdot 2X^-$

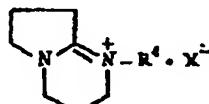
(文中、 $R_3^1$ は炭素数1~20のアルキル基を表

特開昭58-147840(3)

わし、うち1つの基はシクロアルキル基であつてよい。R<sup>3</sup>は炭素数1～20のアルキル基または炭素数7～20のアラルキル基、R<sup>4</sup>は炭素数1～21のアルキレン基または炭素数8～12のフェニレンジアルキレン基、Xはハライド、ヒドロキシレート、アルコキシレート、カルボキシレート、ブエノキサイド、スルホネート、サルフェート、サルファイト、カーボネートなどのアニオン、Yは窒素または構原子を表わす。】

で示される化合物：

(b)式：



【式中、R<sup>4</sup>は炭素数1～24のアルキル基または炭素数7～20のアラルキル基を表わす。Xは前記と同意義。】

で示される化合物：

(c)式：

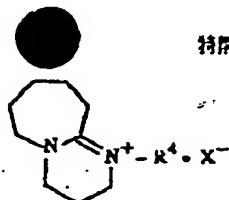
4の低級アルキル基を表わす。R<sup>5</sup>およびXは前記と同意義。】

で示される化合物：

(d)式：



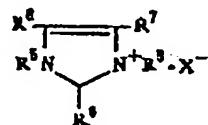
【式中、R<sup>9</sup>は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基またはこれらの塩素、フッ素、臭素、シアノ基、-ORもしくは-COOR置換同族体（ただし、且は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルケニル基である）、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>はアリール基または置換基を有するアリール基、Aはハライド、サルフェート、サルファイト、カーボネート、ベンタクロロチオフェノレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフルオロホスフェート、ジメチルホスフェート、置換カルボキシレート（置換基は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくはアルケニル基でありうる）ま



【式中、R<sup>4</sup>およびXは前記と同意義。】

で示される化合物：

(e)式：



【式中、R<sup>5</sup>は炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、または炭素数7～20のアラルキル基、R<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数7～15のアラルキル基、炭素数1～12のエーテル基、ヒドロキシル基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基または少くとも窒素および/またはイオウを含むヘテロ基、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は水素原子または炭素数1～

たはジカルボキシレートなどのアニオンを表わす。】

で示される化合物：

これら第四級化合物の主な代表例は、特開昭48-55220号、特公昭52-8862号、特公昭52-8868号および特公昭51-11655号の各公報明細書に詳述されている。

膜としては、無機膜または有機膜が用いられ、前者の例としては塩膜、硝酸膜、硫酸膜およびリン酸膜などが、また後者の例としてはギ酸膜、酢酸膜およびシュウ酸膜などのカルボン酸膜が挙げられる。

媒質剤はとくに必須のものではないが、通常の無機または有機の化合物を用いることができる。前者の例としては塩化マグネシウム、塩化アンモニウム、カリミヨウバンなどが、後者の例としてはポリアルキルアミンまたはその塩類などが好ましい。

加液成分（ただし、ポリヒドロキシ化合物は塩型にしたもの）はそのままあるいは水溶液として添加され、添加時期は一般に膜析操作前が望まし

い。次いで、成が加えられ、さらには必要に応じ硬剤が加えられる。

加硫成分を水溶液として添加する場合、その濃度は、特に制限されないが、操作の容易さから通常50重量%以下が用いられる。

硬剤された組成物は、通常の操作、たとえば遠心分離機などで水分を分離し、水洗を行つて単離され、乾燥される。

この様にして水性分散液から硬剤、単離されたフッ素ゴム加硫用組成物は、適宜フッ素ゴムや、必要に応じその他の加硫成分、通常の添加剤を配合して加硫可能なフッ素ゴム組成物とした後、着色の操作により加硫に供される。

この際、本発明の製法により得られる組成物を用いれば、前述のこととく、加硫成分がフッ素ゴム中に均一に分散されており、フッ素ゴム粒子径も小さいので、ロール混練時の作業性が良好であり、商業的に極めて有利である。さらに、本発明の製法で得られた組成物を加硫して得た加硫ゴムは、物性においても何ら損失を示していない。

ゴム組成物を調製した。この際、ロール混練での作業性は良好であつた。

また、この配合組成のフッ素ゴムを加硫して得られた加硫ゴムの物性を測定し、その結果を同じく第1表に示す。

#### 実施例2

ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体フッ素ゴムの27重量%水性分散液400mlに、加硫成分としてビスフェノールA-Fのナトリウム塩2.2%および8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]クランデセニウムクロリド(以下、DBU-Bと略称する。)0.85gを搅拌しながら加え、次いで10重量%塩水溶液25mlを添加して硬剤を行つた。水を沢山して単離した組成物を充分に3回洗浄した後、70°Cで18時間乾燥を行い、乾燥したフッ素ゴム組成物約101gを得た。

得られた組成物のフッ素ゴムは、均一な小粒子径のもので、第1表に示す加硫可能な配合組成の調製において、ロール混練りの取扱いが容易であった。

また、実施例1と同様、添加した加硫成分は失われることなく、ほぼ全量がフッ素ゴム中に均一

#### 特開昭56-147840(4)

次に実施例を示して本発明をより具体的に説明する。

#### 実施例1

ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(フッ素ゴム)の27重量%水性分散液400mlに、加硫成分としてビスフェノールA-Fのナトリウム塩2.2%および8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]クランデセニウムクロリド(以下、DBU-Bと略称する。)0.85gを搅拌しながら加え、次いで10重量%塩水溶液25mlを添加して硬剤を行つた。水を沢山して単離した組成物を充分に3回洗浄した後、70°Cで18時間乾燥を行い、乾燥したフッ素ゴム組成物約101gを得た。

なお、フッ素ゴム組成物を単離した後の母液およびフッ素ゴム組成物の洗浄に用いた水からは前記添加した加硫成分は検出されなかつた。

このフッ素ゴム組成物に、第1表に示す配合組成となるように他の添加剤を順次適量加えながら、ゴムロールにて混練りを行い、加硫可能なフッ素

に分散されて回収された。

この組成物4部にDBU-B 0.85gを加え、さらに第1表の配合成分を所定の割合にするとともに順次加えながら実施例1と同様にして加硫可能なフッ素ゴム組成物を調製した。

この配合組成のフッ素ゴムを加硫した加硫ゴムの物性を測定し、その結果を第1表に示す。

なお、加硫ゴム物性の測定は、実施例1および2ともJIS K 6301に記載の方法に準じて行った。

第1表

		実験例 1	実験例 2
配 合 物	フッ素ゴム	100 <sup>2)</sup>	100
	M T カーボンブラック	20	20
	硫化マグネシウム	8	8
	水酸化カルシウム	6	6
加硫成分の分散性および ロール加工性		良好	同左
加 硫	プレス加硫	170°C × 10分	同左
	オーブン加硫	280°C × 8時間	同左
常 温 物 性	100%引張応力(kg/cm <sup>2</sup> )	49	52
	引張強さ(kg/cm <sup>2</sup> )	150	158
	伸び(%)	220	220
	かたさ	75	74
圧縮永久 ひずみ(%) (250°C×24hr)	圧縮 × 24hr	5.6	5.1
	200°C × 24hr	11.8	11.8
老 化 後 の 物 性	100%引張応力(kg/cm <sup>2</sup> )	38	41
	引張強さ(kg/cm <sup>2</sup> )	120	128
	伸び(%)	240	280
	かたさ	80	80

注 1) 275°C × 7.4時間

2) 実験例1で測定されたフッ素ゴム組成物の重量

## 7. 指正の内容

明細書中、次の箇所を指正します。

## (1)特許請求の範囲

別紙のとおり

## (2)明細の詳細な説明の域

2頁10行、19行、3頁5行、11行、11  
 頁7行、9行、12頁12行、15行、18頁1  
 行：

「単離」とあるを「分離」と訂正。

以上

特開昭56-147840(5)

## 手続補正書(自効)

昭和56年5月25日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和55年特許願第 50890 号

## 2. 発明の名称

フッ素ゴム加硫用組成物の製法

## 3. 指正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 新豊ビル

名称 (2.8.2) ダイキン工業株式会社

代表者 山田 稔

## 4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 井畠士(6214)青山 褒ほか2名

## 5. 指正命令の日付 (自効)

6. 指正の対象 明細書の「特許請求の範囲」および  
「発明の詳細な説明」の項  
56.5.29

(別紙)

## 特許請求の範囲

1. フッ素ゴムをその水性分散液から脱析し、分離するに際し、まず脱析に当り、フッ素ゴムの水性分散液中に加硫成分であるポリヒドロキシ化合物の塩、またはポリヒドロキシ化合物の塩／窒素もしくは構を含む第四級化合物化合物を添加し、次いで酸を加えてフッ素ゴムおよび前記加硫成分から成る組成物を脱析、分離することを特徴とするフッ素ゴム加硫用組成物の製法。

2. 加硫成分の添加量が、フッ素ゴム100質量部に対して200質量部またはそれ以下、好ましくは100質量部またはそれ以下である特許請求の範囲第1項記載の製法。